

ス中の未燃焼炭化水素、一酸化炭素の接触酸化反応において、その反応速度定数を増加させ、使用触媒量を節減するためには、更に高温領域における反応を必要とするので、このため、担体を構成するアルミナは材質的に苛酷な温度条件下に置かれ、著しい結晶成長をなし、結晶転移を伴うシンタリングを起し、担体内に多くの歪を発生し機械的強度と触媒の浄化性能の低下をきたす。

一般に、遷移アルミナの正確な結晶転移はまだ充分に説明されていないが、第2図に示す如く、ペーマイトから γ -アルミナになり、800~1050℃の間で γ -アルミナから δ -アルミナになり、その温度範囲内で、実用上安定な機械的性状を保持させるという改善が一般的である。即ち、 δ -アルミナはペーマイトを800℃以上の温度で焼成することにより、容易に生成し、更に高温の1000~1100℃で、熱に対して安定な α -アルミナに転移する。その間、900℃近傍で θ -アルミナを生成するものは著しく機械的強度が失われることが知られている。

た自動車排気ガス浄化触媒を提供することを目的としたものである。

即ち、自動車排気ガス浄化触媒の担体として、広範囲にわたるエンジンの運転条件に対応する温度領域で結晶成長、結晶転移をする遷移アルミナ類を使用する限りにおいては、第3図に示すように、担体の表面摩耗量が増大し、圧縮強度が低下し、シンタリングにより比表面積が減少し、機械的強度と浄化性能が急激に損われることを見出した。

また、自動車排気ガス浄化触媒に使用するアルミナ系担体の細孔構造と浄化性能との関連については、従来、微細な細孔から形成され、広大な比表面積を有するものが優れた浄化性能を示し、その耐久性が維持されるものと考えられ、上述の遷移アルミナ系の担体が主体に使用されている。しかし、自動車排気ガス浄化触媒のように、空間速度の大きな反応流体を取扱う場合、その浄化反応の主体は、触媒粒子の外表面において進展するのであるから、その反応量を増大させるには、外

従って、この種の遷移アルミナ系担体の結晶転移による物性の劣化を改善する方法として、例えば広い表面積を持つ多孔質の担体を極の広い実用温度範囲において、長期にわたって、良好な機械的結合状態を維持するために、原料アルミナ水和物の組成、焼成処理について検討を重ねられ、転移の過程に従い、遷移アルミナの微細結晶構造を正常に成長させて安定化することがなされて来た。

また、ある種のアルカリ土類金属化合物を添加し、安定化する方法が知られているが、この方法は限定されたアルミナ類についてのみ有効であり、アルカリ土類金属化合物を添加することにより、アルミナが形態粒子を生成し、高密度へ移行することを防止し、機械的強度を保持することは出来るが、浄化性能の耐久性は保持出来ないものであった。

このように、前記の改善では、未だ自動車排気ガス浄化触媒として充分なものは得られていない。

本発明は上述の欠点を改良し、浄化性能とその耐久性を向上させるとともに、機械的強度の優れた

表面近傍の細孔内表面における反応流体の拡散と反応とを同時に起こす必要のあることを見出した。即ち、細孔内拡散速度が反応速度に較べ、充分に遅ければ、細孔内のどの部分においても、反応物質濃度は均一となり、一様な割合で反応は進行するが、拡散速度が反応速度に較べて、充分遅くない場合には、細孔内部の反応物質濃度は、細孔入口付近に較べて低くなり、反応速度も低下する。

上述の細孔内表面の反応において、細孔直径が小さい場合、細孔内拡散抵抗が増大し、触媒粒子内における反応速度が低下するからである。

従って、自動車排気ガス浄化触媒のように、大きな空間速度を持つ排気ガスの浄化性能を向上し、耐久性を保持するには、高温領域における反応を進展させるとともに、担体の細孔構造において、微細な細孔を増大させるよりも、また、比表面積を大きくさせるよりも、上述のように、細孔直径を大きくする方が効果的であることを見出したものである。

また、自動車排気ガス浄化触媒の浄化性能は、

使用経過に伴い、排気ガス中の特定の成分による被毒現象により低下することが一般に知られているが、その機構については充分に解明されていない。

即ち、排気ガス中に含まれる燃料、潤滑油添加物、介在物である塵、鉛等の化合物、および硫黄分の燃焼生成物が触媒表面を被覆することで生ずる物理的反應阻害、およびこのものが触媒物質、担体成分と固相反應を起して生ずる化学的反應阻害が起る。排気、および触媒床の温度が低い領域では、被毒物が単に触媒表面を被覆することで生ずる物理的な浄化反應阻害が主体に起り、次いで、この状態で、排気および触媒床の温度が高温に移行した場合、触媒表面に堆積した被毒物の間、および被毒物と担体アルミナの間に、固相反應を生じ、化学的反應阻害が進展することを見出した。

従って、被毒現象による自動車排気ガス浄化触媒の低下を改善し、その寿命を延長するためには、上述の低温領域における物理的反應阻害について対処する必要があることが判った。即ち、触媒粒

の外表面近傍の細孔内表面の反應において、細孔直径が小さいと、被毒物による触媒表面の細孔閉塞、あるいは触媒表面の均一な被覆を生じ、触媒粒子内における浄化反應が低下するからである。

自動車排気ガスのように、排気温度が変動し、特定の成分からなる被毒物を含有する反応流体の浄化にあたって、使用する触媒の浄化性能を改善し、その寿命を延長するためには、高温領域における反應を進展させるとともに、担体の細孔構造において、微細な細孔を増大させ、比表面積を大きくさせるよりも、上述のように、細孔直径を大きくする方が効果があることを見出した。

本発明による自動車排気ガス浄化触媒は前述の欠点を改善したもので、機械的強度、浄化性能の優れたものであり、具体的には、全細孔容積が $0.05 \sim 0.50 \frac{\text{cc}}{\text{g}}$ 、平均細孔直径が $0.05 \sim 5.0 \mu$ であって、 α -アルミナを主成分としたものであり、これに触媒金属を担持して、構成される触媒である。

即ち、本発明は触媒担体の主成分として、浄化反應時の熱履歴、異常燃焼時の高温により、結晶

転移することのない α -アルミナを主成分とするものである。 α -アルミナは第2図に示すように、各種のアルミナの中、最も高温に耐えるものである。従って、浄化反應時の熱履歴に対して物理的に安定な性質を示すもので、遷移アルミナに見られる結晶構造の歪、あるいは熱履歴による熱劣化がなく、破砕、表面摩耗による粉化のない耐熱性の優れたものである。

なお、 α -アルミナの焼結促進剤として、含量で20%以下の SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CuO 等の一種以上が含有されることにより、低温焼結が可能になるほか、より強度の大きな担体が得られるものである。しかし、20%以上の含有は熱に安定な α -アルミナの骨格としての量が減少するほか、触媒使用時の高熱で安定な細孔構造を維持できなくなり、機械的強度の低下、浄化活性の低下による触媒の耐久性が損われるので好ましくない。

更に、本発明の最も特長とするのは、平均細孔直径を $0.05 \sim 5.0 \mu$ と、従来の遷移アルミナ系の

ものより格段に大きくし、かつ細孔容積を $0.05 \sim 0.5 \frac{\text{cc}}{\text{g}}$ とすることにより、触媒特性に最適な細孔構造を究明したことにある。

即ち、自動車排気ガス浄化触媒の耐久性能は、所定の耐用期間中、CO浄化率は80%以上、HC浄化率は70%以上を保持するものであれば、実用に供し得るものである。

第4図の各種アルミナ系担体の細孔分布曲線に例示したように、担体a、bは従来、自動車排気ガス浄化触媒に使用されている遷移アルミナの担体であり、その平均細孔直径は 0.05μ 以下である。担体c、d、e、fは本発明に供される α -アルミナ系の担体であり、その平均細孔直径は $0.05 \sim 5 \mu$ の範囲内にある。これらの担体を使用し、常法により、触媒金属として貴金属を担持することにより得られた、自動車排気ガス浄化触媒の細孔構造、浄化性能を第1表に示す。なお、第1表に示す触媒の浄化率は、所定の耐久試験用パターンに基づく台上シミュレート運転を実施し、30,000km走行相当時における、国内50年規制、10モードに

よって測定した値を示している。

第 1 表

担体の細孔構造	担体の細孔構造		触媒の耐久性	
	平均細孔直径 (μ)	全細孔容積 (cc/g)	浄化率 (%)	
種類			HC	CO
a	0.01	0.65	45	75
b	0.03	1.15	45	75
c	0.08	0.5	82	99
d	0.25	0.23	95	98
e	0.50	0.19	94	94
f	1.2	0.12	93	93

第1表から明らかなように、担体 a, b を使用する触媒は、HC 浄化率は50%以下、CO 浄化率は75%以下に低下するが、担体 c, d, e, f を使用する触媒は何れも高い HC, CO 浄化性能を維持し、優れた耐久性を有していることが判る。なお、HC, CO の浄化率の初期値は従来品、本発明による触媒とも90%以上である。

また、第5図は本発明に供される α -アルミナ系担体を使用する触媒の浄化開始温度を示すもの

ものである。

第6図は第5図で例示した本発明による α -アルミナ系担体の平均細孔直径と、これを使用した触媒のHC 浄化開始温度との関係を示しているが、平均細孔直径の上限値として5.0 μ 以下とすることが必要であり、5.0 μ 以下ならばHC 浄化開始温度が満足されることが判る。従って、平均細孔直径は0.05~5.0 μ に限定されるが、耐久性、および機械的強度からより好ましい範囲は0.1~2.0 μ である。

第7図に、 α -アルミナ系担体の細孔容積と圧縮強度との関係を示す。

上述のように、自動車排気ガス浄化触媒は、使用経過に伴って、機械的強度が低下し、破砕、粉化し易くなる。しかし、どのような触媒形状であっても、圧縮強度が5 kg/cm^2 以上のものであれば、破砕、粉化による触媒の容積減少量を耐用期間中、5%以下にとどめることができ、強度上、一応の実用に供し得るものである。

第7図に示すように、全細孔容積が増加するに

である。即ち、第4図の平均細孔直径0.05~5.0 μ の範囲内にある担体 d, e, f, ならびに平均細孔直径0.01 μ を有する担体 a を使用し、常法により白金1.0%を担体した触媒について、実排気組成をモデル化した標準ガスを用い、ガス温度に対するHC 浄化率を測定したものである。

第5図に示すように、自動車排気ガス浄化における触媒の浄化反応において、特に、(1)始動時、触媒床へ供給されるガスの熱量が低い場合においても、浄化を開始するためには、触媒の浄化開始温度が低く、また、(2)急速にこの反応を全域に進展させるためには、触媒床のガス温度上昇に対する浄化率の増加割合が高く、更に(3)触媒床の温度が上昇しても、ほぼ一定の浄化率を示す触媒の最大浄化率が高いことが必要である。一般に、CO の浄化率はHC に比べ、低温において選択的に進展し、その浄化率も高い。

自動車排気ガス浄化触媒の低温における浄化性能を賦与するには、浄化反応の起り難いHC の浄化開始温度で、320℃以下であれば実用に供し得

従い多孔質になり、その強度は低下し、全細孔容積が0.5 cc/g 以上に増加すると、急激に強度は低下する。しかし、担体の細孔構造において、全細孔容積を0.5 cc/g 以下にすれば急激な強度低下を回避し、形状効果とあいまって、自動車排気ガス浄化触媒として必要な圧縮強度に保持することが可能で、実用に供し得ることがわかる。

また、第8図は α -アルミナ系担体の細孔容積と、これを使用した触媒のHC 浄化開始温度との関係を示すものである。本発明による担体は全細孔容積の減少とともに、その圧縮強度は著しく増大し、強度に関しては支障はないが、緻密なものになり、その細孔構造において多孔性を失い、低温における反応性阻害されるものである。即ち、第8図は、細孔容積が小さくなるに従って、浄化開始温度が高くなり、細孔容積が0.05 cc/g 近傍になると、HC の浄化開始温度が320℃前後になり、それ以下になると、HC 浄化開始温度は急激に上昇し、低温における反応性が阻害されることを示しており、前記条件を満足する範囲として、全細

孔容積は0.05^{cc}/g以上が必要であることがわかる。

前述のとおり、触媒の浄化性能、および機械的強度を勘案して、触媒担体の全細孔容積を0.05~0.5^{cc}/gとすることは、実用上好ましいものであるが、より好ましい範囲は0.10~0.35^{cc}/gである。

なお、本発明の触媒担体は、自動車排気ガス浄化用に規定されるものでない。

また、触媒担体の形状は一般に、排気ガス浄化触媒として広く採用されている球状、および円柱状を賦与し、触媒床を形成することで、所要の性能を得ることができるが、 α -アルミナ系の担体は高密度が大きいため、熱容量が大になり、触媒の反応開始温度が高くなる傾向があるので、その形状を円筒状にすることで、より優れた効果を得ることができる。即ち、円筒状の場合、内側通路を流れるガス量は、外側面を流れるガス量よりも少なくすることができるので、排気ガスの特定成分による被毒をより効果的に防止でき、また、空間速度の高い領域で、浄化性能を維持することが可能であるため、触媒量を減少させることが出来

る。従って、本発明に供される α -アルミナを主成分とする触媒担体の形状は、円筒状が最も好ましい。

次に、本発明による触媒の製造方法を簡単に説明する。 α -アルミナ、および焼成により α -アルミナを生ずるアルミニウム化合物を所定粒度分布に粉碎し、好ましくは、この80%以上に、焼結促進剤として、含量で20%以下の SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 MnO_2 、 CuO のうち、少なくとも1種を混合し、これに結合剤として、通常の有機質結合剤を添加、調合し、この調合物からなる泥漿をスプレッドライヤーで流動性の優れた顆粒状粉末に乾燥したあと、プレス機により所望の形状の大きさに成形するか、あるいは前記アルミナ原料に焼結促進剤、有機結合剤を混練りした調合物を、押出し成形機により所望の大きさに成形する。

成形物は乾燥後、1100℃~1500℃のアルミナと焼結促進剤が焼結する温度範囲内で焼成すれば、 α -アルミナ系の担体を得られる。この触媒担体

に白金族貴金属、銅、ニッケル、コバルト、マンガ、鉄、バナジウム、クロム等の金属及びその酸化物等の触媒物質を担持させれば、本発明の触媒が得られる。

なお、触媒担体の平均細孔直径、および細孔容積の調節は原料アルミナ、ならびに焼結促進剤の粒度と添加量、および焼成条件を調節することによって得られるものである。なお、焼結促進剤の含量が20%以上になると、触媒担体の強度が低下するほか、焼結が進み過ぎて、細孔容積が小さくなり、また、使用中の熱履歴により焼結が進行して、細孔構造に影響を及ぼすため、浄化性能に変化を来すので好ましくない。

以下、実施例により本発明の効果を述べる。

実施例1

α - Al_2O_3 6%, SiO_2 1%, CaO 1%, MgO 1%, B_2O_3 1%よりなる混合物をボールミルにより湿式粉碎し、乾燥した前記混合物100重量部に、ポリビニールアルコール5部、水20部を添加し、ユードーで充分に混練りし、これを押出式成形機により円柱状

に押出し、切断後、転動造粒機で、3.5mmに造粒し、乾燥後、酸化雰囲気中で、1350℃で、3時間焼成して、触媒担体を得、この担体1gに通常法により触媒物質として、白金1gを担持することにより、本発明の触媒を得た。このものの性状を第2表中試料1に示す。

実施例2

α - Al_2O_3 92%, SiO_2 5%, ZrO_2 3%よりなる混合物を用いて、実施例1と同様の方法により、触媒を得た。このものの性状を第2表中試料2に示す。

実施例3

α - Al_2O_3 97%, ZrO_2 1%, MnO_2 1%, CuO 1%よりなる混合物を用いて、外径25mm、内径13mm、長さ29mmの円筒状の触媒を得、このものに実施例1と同様の方法により、触媒物質を担持し、触媒を得た。このものの性状を第2表中試料3に示す。また、本実施例による触媒の耐久浄化性能を第1図Aに示す。

従来例1

γ - Al_2O_3 99.8%, SiO_2 0.1%, CaO 0.05%, MgO

0.05%よりなる混合物を用いて3.5mmの球状の触媒担体を得、実施例1と同様の方法で、触媒物質を担持し、触媒を得た。このものの性状を第2表中試料4に示す。

従来例2

γ - Al_2O_3 および θ - Al_2O_3 99.6%, CaO 0.1%, MgO

0.1%よりなる混合物を用いて3.5mmの球状の触媒担体を得、実施例1と同様の方法で、触媒物質を担持し、触媒を得た。このものの性状を第2表中試料5に示す。また、第1図Bに、このものの耐久浄化性能を示す。

第 2 表						
試料番号 (実施例)	1	2	3	4	5	
形 状	球	球	円筒	球	球	
寸 法	3.5φ	3.5φ	外径 25 内径 13 長さ 29	3.5φ	3.5φ	
結 晶 形 態	α	α	α	γ	γ, θ	
金 細 孔 容 積 %	0.19	0.12	0.10	1.15	0.62	
平 均 細 孔 直 径 μ	0.50	1.0	2.5	0.03	0.01	
圧 壊 強 度 kg/cm ²	23.0	30.5	7.5	2.5	7.0	
触 媒 物 質	Pt	Pt	Pt	Pt-Pd	Pd	
H ₂ C 浄化率 % 初期	96	95	96	93	90	
耐 久	85	80	91	48	40	
容 積 減 少 率 %	3	2	5	30	13	

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による触媒と従来品について、走行距離と、排気ガス中の炭化水素、および一酸化炭素の浄化率との変化を示す説明図であり、

第2図は従来、自動車排気ガス浄化触媒に使用されているアルミナ系担体について、温度による結晶変態の一例を示し、

第3図は上記アルミナ系担体の温度と略物性の变化を示す説明図であり、

第4図は本発明によるアルミナ系担体と従来品についての細孔分布曲線を示し、

第5図は第4図に示されるアルミナ系担体を使用した触媒のH₂C浄化率とガス温度との関係を説明したものであり、

第6図は第4図に示されるアルミナ系担体を使用した触媒の平均細孔直径とH₂C浄化開始温度との関係を説明したものである。

第7図は α -アルミナ系担体の金細孔容積と圧壊強度との関係を説明したものであり、

第8図は α -アルミナ系担体を使用した触媒の

- (1) 金細孔容積、平均細孔直径の測定は水銀置換圧入法による。
- (2) 円筒形触媒の圧壊強度は半径方向の強度を示す。
- (3) 浄化率は、標準ガスによる初期および台上耐久試験(30,000km走行相当)後の試料の測定値を示す。
- (4) 容積減少率は、台上耐久試験による破砕したものの容積%

第2表および第1図より明らかなごとく、本発明による触媒はいずれも従来品に較べ、耐久試験後の浄化率において、従来品の半減するのに対し、本発明によるものは浄化率の低下が極めて小さいことが認められ、本発明による触媒は、耐久性において優れたものであることが確認された。

また、機械的強度は本発明品の実施例1、2と同一の形状を持つ従来品の試料4、5と比較すれば明らかなように、圧壊強度が格段に優れ、容積減少率も極めて小さく、破砕および表面磨耗が極めて少ないものであった。

金細孔容積とH₂C浄化開始温度との関係を説明したものである。

特許出願人

トヨタ自動車工業株式会社

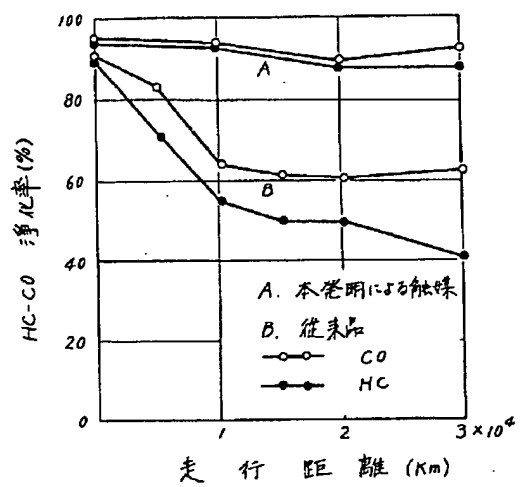
代表者 豊田 章一郎

特許出願人

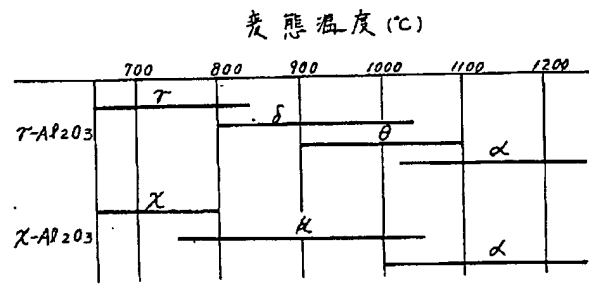
日本碍子株式会社

代表者 福田 克美

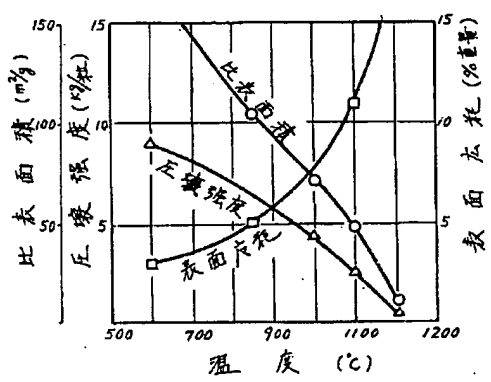
第 1 圖



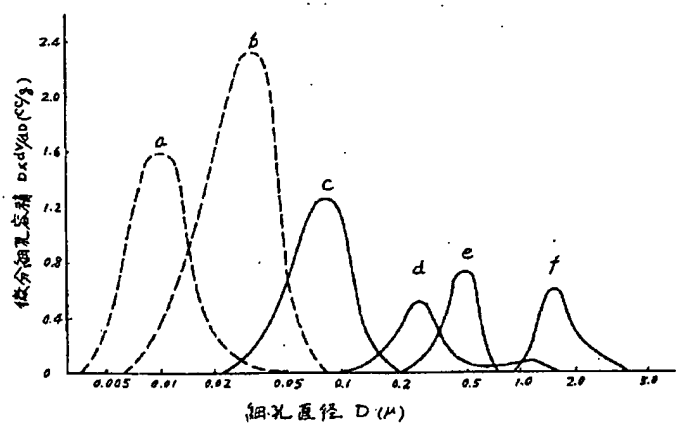
第 2 圖



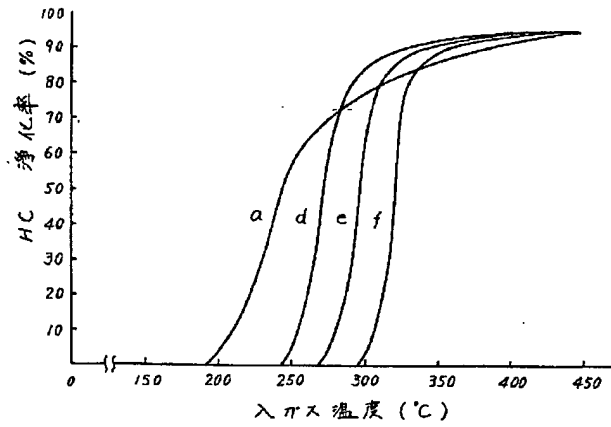
第 3 圖



第 4 圖

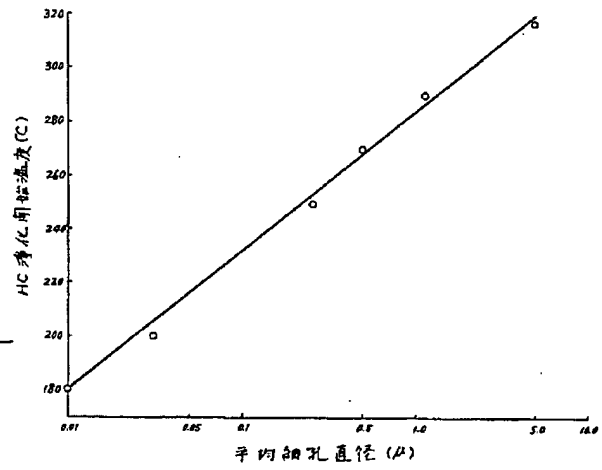


第 5 圖

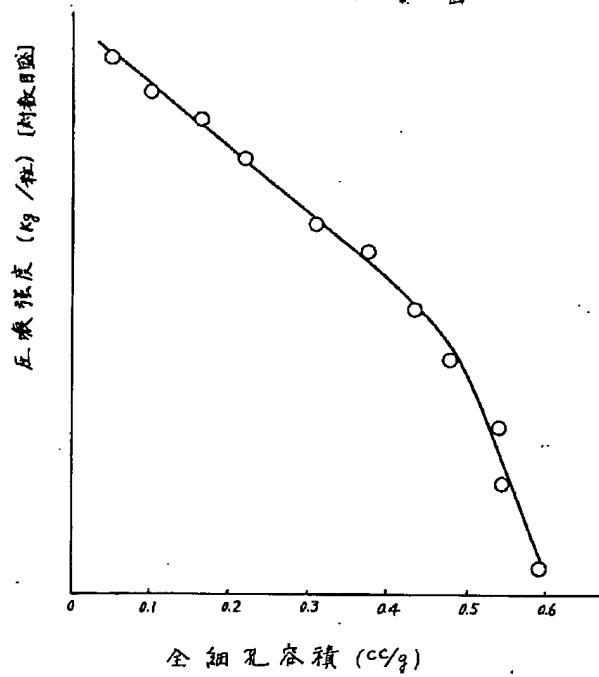


特開 昭51-104488(B)

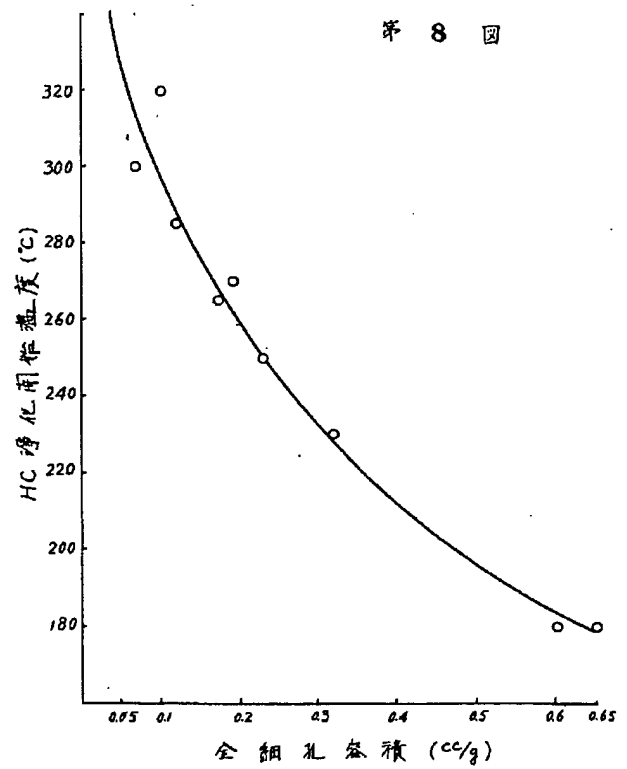
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



5. 前記以外の発明者 特許出願人

フリガナ アイランドシステムズ株式会社
(1) 住 所 愛知県岡崎市六名町字北岡山8番地の1

フリガナ 分 田 桓 男
氏 名

フリガナ ナゴヤシズカクサウジヤ
住 所 名古屋市瑞穂区柏木町2丁目23番地

フリガナ ヤ マ 登
氏 名

フリガナ ナゴヤシズカクサウジヤ
住 所 名古屋市名東区猪高町大字猪子石字地7-25番地の70

フリガナ シマ 島 繁 雄
氏 名

(2) 特許出願人

フリガナ ナゴヤシズカクサウジヤ
住 所 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

フリガナ ナゴヤシズカクサウジヤ
名 称 (406) 日本碍子株式会社

フリガナ フクダ キョウ
代表者 福 田 克 美



昭 53 1.11 発

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和50年特許願第30698号(特開昭
51-104488号 昭和51年9月16日
発行公開特許公報51-1045号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
6518 4A	139G02
6518 4A	139G111
6703 4A	139G112
6703 4A	139G113
6703 4A	139G33
7305 4A	137A11
6941 32	51 051

手 続 補 正 書

昭和52年9月14日

特許庁長官 齋 藤 善 二 殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示
昭和50年特許願第030698号

2. 発明の名称

触媒担体および触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地 〒471

名 称 (う20)トヨタ自動車工業株式会社

代表者 豊田 栄 一 郎 (ほか1名)

4. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第7頁第14行目記載の「接触」を「堆積」とする。
- (2) 明細書第10頁第1行目、第13頁第11行目、第14頁第8行目、
第14頁第15行目、第14頁第16行目、第17頁第5行目、第
17頁第10行目記載の「全細孔容積」を「全細孔容積」とする。
- (3) 明細書第10頁第2行目、第11頁第7行目(第1表C)、第14
頁第4行目、第15頁第4行目記載の「Q5」を「Q50」とする。

- (4) 明細書第10頁第14行目記載の「5μ」を「5.0μ」とする。
- (5) 明細書第14頁第2行目記載の「0.5% 以上に増加すると」を「
0.50% を超えると」とする。
- (6) 明細書第14頁第14行目記載の「反応性阻害」を「反応性が阻害」
にする。
- (7) 明細書第14頁第18行目記載の「以下」を「未満」とする。
- (8) 明細書第18頁第15行目記載の「触媒」を「触媒担体」とする。
- (9) 明細書第19頁第7行目記載の「99.6%」を「99.8%」とする。
- (10) 明細書第19頁第18行目、第20頁第1行目、第21頁第18行
目、第22頁第1行目記載の「全細孔容積」を「全細孔容積」とす
る。

以 上